

10/512410

T/JP 03/05210

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25 OCT 2004

23.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年11月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-341185

[ST.10/C]:

[JP 2002-341185]

出願人

Applicant(s):

旭化成株式会社

REC'D 20 JUN 2003

WIPO

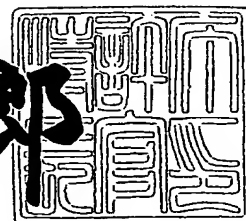
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3042132

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1021054

【提出日】 平成14年11月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 星 進

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 山浦 幸夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性多層フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多層フィルムの少なくとも1つの外層が、ビニル芳香族炭化水素の含有量が60～95重量%、共役ジエンの含有量が40～50重量%であるブロック共重合体（I）からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定において該ブロック共重合体（I）が分子量（ポリスチレン換算分子量）4万～30万の範囲に少なくとも2つのピークを有しており、該ブロック共重合体（I）の動的粘弾性測定において90～125℃の温度範囲に少なくとも一つのTanδピーク温度が存在することを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

【請求項2】 ブロック共重合体（I）を構成するビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素単位数が1～3の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量が、1～25重量%であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項3】 ブロック共重合体（I）が、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと（イ）イソプレンと1，3-ブタジエンを主体とする少なくとも1つの共重合体ブロック、（ロ）イソプレンとビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの共重合体ブロックおよび（ハ）イソプレンと1，3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの共重合体ブロックの（イ）～（ハ）の群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとからなるブロック共重合体であり、イソプレンと1，3-ブタジエンの重量比が20/80～97/3の範囲であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項4】 ビニル芳香族炭化水素重合体として下記のa)～c)から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体（I）100重量部に対して0.1～70重量部添加することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱収縮性多層フィルム。

a) スチレン系重合体

b) 脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体

c) ゴム変性スチレン系重合体

【請求項5】 滑剤として脂肪酸アミド、パラフィン及び炭化水素系樹脂、脂肪酸から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体(I) 100重量部に対して0.01～5重量部添加することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項6】 安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*tert*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾールから選ばれる少なくとも1種の安定剤をブロック共重合体(I) 100重量部に対して0.05～3重量部添加することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項7】 紫外線吸収剤及び光安定剤としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤及び光安定剤をブロック共重合体(I) 100重量部に対して0.05～3重量部添加することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の熱収縮性多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温収縮性、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れ、ゲルに起因するフィッシュアイ(FE)が少ない熱収縮性多層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。とりわけ、

透明性、耐衝撃性及び収縮性に優れ、また、ハロゲンを含まないため廃棄焼却時環境負荷が少ないことから容器包装や収縮ラベルとして使用され、熱収縮性多層フィルムとしてもいくつかの提案がなされている。

【0003】

例えば下記特許文献1には、低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れる収縮フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素含有量が95～20重量%で、ピカット軟化点が90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物を少なくとも1層有する多層低温収縮性フィルムが開示されている。

【0004】

下記特許文献2には、自然収縮性、強度、表面特性、腰の強さ、低温収縮性等に優れる収縮フィルムを得るため、両外層が特定ブタジエン単位含量のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体とスチレン-ブチルアクリレートの混合物、中間層が特定ブタジエン単位含量のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体とスチレン-ブチルアクリレートの混合物からなる少なくとも3層の多層ポリスチレン系熱収縮フィルムが開示されている。

【0005】

下記特許文献3には、自然収縮性、耐熱融着性、透明性、収縮仕上がり性のいずれかの特性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を組み合わせた配合物を中間層とし、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体を主成分とした混合重合体を表裏層とする熱収縮性ポリスチレン系積層フィルムが開示されている。

【0006】

下記特許文献4には、低温での熱収縮特性、収縮仕上がり性、自然収縮率、熱時、フィルム同士のブロッキングが発生しない熱収縮性フィルムを得るため、中間層が特定のピカット軟化点のスチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体

を主成分とし、内外層が特定のピカット軟化点のスチレンー共役ジエンブロック共重合体を主成分とする特定の熱収縮率を有する多層熱収縮性ポリスチレン系フィルムが開示されている。

【0007】

下記特許文献5には、加工特性、保存安定性、臭気が少なく、剛性や耐衝撃性に優れた樹脂組成物及びフィルム、多層フィルムを得るため、特定の分子量分布、残存単量体量を特徴とするスチレン系単量体及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる共重合体樹脂とスチレンと共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂、ハイインパクトポリスチレン樹脂組成物を主体とする層を有する（多層）熱収縮性フィルムが開示されている。

【0008】

しかしながら、これらのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素ー脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体の組成物からなる多層熱収縮フィルムは、低温収縮性、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れ、ゲルに起因するフィッシュアイ（FE）が十分でなく、これらの文献にはそれらを改良する方法に関して開示されておらず、依然として市場での問題点が指摘されている。

【0009】

【特許文献1】

特開昭61-41544号公報

【特許文献2】

特開2000-185373号公報

【特許文献3】

特開2000-6329号公報

【特許文献4】

特開2002-46231号公報

【特許文献5】

特開2002-201324号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温収縮性、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れ、ゲルに起因するフィッシュアイ（F E）が少ない熱収縮性多層フィルムの提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱収縮性多層フィルムの外層として特定のビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を使用することにより、低温収縮性、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れ、ゲルに起因するフィッシュアイ（F E）が少ない熱収縮性多層フィルムを得ることが可能となった。

【0012】

即ち、本発明は、次の構成を有する。

〔1〕多層フィルムの少なくとも1つの外層が、ビニル芳香族炭化水素の含有量が60～95重量%、共役ジエンの含有量が40～50重量%であるブロック共重合体（I）からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定において該ブロック共重合体（I）が分子量（ポリスチレン換算分子量）4万～30万の範囲に少なくとも2つのピークを有しており、該ブロック共重合体（I）の動的粘弾性測定において90～125℃の温度範囲に少なくとも一つのT_{an} δピーク温度が存在することを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

〔2〕ブロック共重合体（I）を構成するビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素単位数が1～3の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量が1～25重量%であることを特徴とする〔1〕の熱収縮性多層フィルム。

【0013】

〔3〕ブロック共重合体（I）が、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと、（イ）イソプレンと1, 3-ブタジエンを主体とする少なくとも1つの共重合体ブロック、（ロ）イソプレンとビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの共重合体ブロックおよび（ハ）イソプレンと1

， 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの共重合体ブロックの（イ）～（ハ）の群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとからなるブロック共重合体であり、イソプレンと1， 3-ブタジエンの重量比が20/80～97/3の範囲であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕の熱収縮性多層フィルム。

【0014】

〔4〕 ビニル芳香族炭化水素重合体として下記のa)～c)から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体（I）100重量部に対して0.1～70重量部添加することを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかの熱収縮性多層フィルム。

a) スチレン系重合体

b) 脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体

c) ゴム変性スチレン系重合体

〔5〕 滑剤として脂肪酸アミド、パラフィン及び炭化水素系樹脂、脂肪酸から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体（I）100重量部に対して0.01～5重量部添加することを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかの熱収縮性多層フィルム。

【0015】

〔6〕 安定剤として2-〔1-（2-ヒドロキシ-3， 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル）エチル〕-4， 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-（3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、2， 4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕-*o*-クレゾールから選ばれる少なくとも1種の安定剤をブロック共重合体（I）100重量部に対して0.05～3重量部添加することを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかの熱収縮性多層フィルム。

〔7〕 紫外線吸収剤及び光安定剤としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤及び光安定剤をブロック共重合体（I）100重量部に対して0.05～3重量部添加することを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれかの熱収縮性多層フィルムに関する。

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用するブロック共重合体（I）は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得るものである。ブロック共重合体（I）に用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0017】

共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。特に好適には1,3-ブタジエン、イソプレンであり、ブロック共重合体中のイソプレンと1,3-ブタジエンの重量比が20/80～97/3、好ましくは25/75～90/10、更に好ましくは30/70～85/15の範囲とすることでFEが少ない熱収縮性多層フィルムを得ることができる。

ブロック共重合体（I）のビニル芳香族炭化水素含有量は60～95重量%、好ましくは65～90重量%、共役ジエン含有量は40～5重量%、好ましくは35～10重量%である。ビニル芳香族炭化水素含有量が60～95重量%の範囲にあっては剛性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れる。

【0018】

本発明で使用するブロック共重合体（I）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定において、分子量（ポリスチレン換算分子量）4万～30万の範囲、好ましくは4.5万～28万の範囲、更に好ましくは5万～25万の範囲に少なくとも2つのピークを有する。分子量が4万～30万の範囲に少なくとも2つのピークを有することで、剛性及び耐衝撃性の等の物性バランスに

優れる。分子量4万～30万の範囲に少なくとも2つのピーク分子量を有するブロック共重合体(I)は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの組成と分子量の異なるブロック共重合体を混合する、或いは同一反応器内で分子量を調整して重合することによって得ることができる。同一反応器内での分子量の調整は開始剤を複数回添加する方法、重合活性末端に多官能カップリング剤を添加する方法或いは重合中に活性末端の一部を不活性化する方法等がある。重合中に活性末端の一部を不活性化する場合、アルコール、フェノール化合物、カルボン酸、アミン化合物、水などの活性水素含有化合物やケトン化合物、エポキシ化合物などを添加する方法が一般的である。

【0019】

ブロック共重合体(I)中に存在する少なくとも2つのピークを示す成分の割合は、最大分子量を示す成分とその他の成分の重量比率が10/90～90/10、好ましくは20/80～80/20、更に好ましくは70/30～30/70であることが好ましい。これらの重量比率は、混合する場合は混合する各成分の重量割合、同一反応器内で重合す場合はその重合条件で把握することができる。また、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおける各成分の面積比から把握することもできる。

【0020】

本発明においては、ブロック共重合体(I)の動的粘弾性測定における関数 $\tan \delta$ のピーク温度が、90～125℃の範囲、好ましくは92～123℃の範囲、更に好ましくは95～120℃の範囲に少なくとも1つ存在することが必要である。ブロック共重合体(I)の動的粘弾性測定における $\tan \delta$ ピーク温度が90～125℃の範囲に少なくとも1つ存在することにより、自然収縮性及び耐温水融着性に優れる熱収縮性多層フィルムが得られる。

【0021】

動的粘弾性測定における関数 $\tan \delta$ は例えば(株)レオロジ製粘弾性測定解析装置DVE-V4或いは東洋ボールドウィン社製レオバイブロンDDV-3型等より測定した値であり、振動周波数35Hz、昇温速度3℃/minの条件で、厚さ0.5～2mmの試験片を用いて測定する。ピークを示す温度とは \tan

δ の値の温度に対する変化量の第 1 次微分値が零となる温度を云う。この $\tan \delta$ のピーク温度はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、ブロック共重合体の分子量、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位数が 1～3 の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量等によって調整される。

【0022】

ブロック共重合体 (I) を構成するビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素単位数が 1～3 の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量は 1～25 重量%、好ましくは 3～23 重量%、更に好ましくは 5～20 重量%である。短連鎖ビニル炭化水素重合部分の含有量が 1～25 重量%の範囲では、剛性が高く、自然収縮性が良好である。

短連鎖ビニル芳香族炭化水素の含有量は、ブロック共重合体をジクロロメタンに溶解し、オゾン (O_3) にて酸化分解した後、得られたオゾンドをジエチルエーテル中で水素化アルミニウムリチウムにて還元、純水にて加水分解を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより定量できる (田中貴之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29、2051 頁、1980 年、を参照)。

【0023】

短連鎖ビニル芳香族炭化水素部分の含有量は、ブロック共重合体の製造時におけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが共重合する過程でのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロールすることができる。具体的な方法としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は極性化合物あるいはランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。

【0024】

極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類

、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。

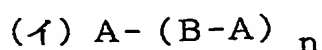
【0025】

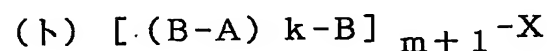
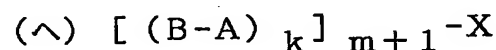
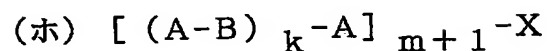
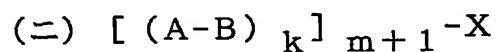
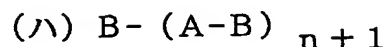
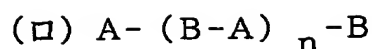
本発明において、ブロック共重合体（I）中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量は、40～87重量部、好ましくは50～85重量部、更に好ましくは60～83重量部であることが、低温収縮性と耐温水融着性とのバランス性能に優れた熱収縮性多層フィルムを得る上で推奨される。ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量は、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)）に記載の方法、以下、四酸化オスミウム酸法とも呼ぶ）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）である。

【0026】

ブロック共重合体（I）は、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと共役ジエンを主体とする少なくとも1つの重合体ブロック及び／又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの共重合体ブロックからなるブロック共重合体、好適には、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと、（イ）イソプレンと1, 3-ブタジエンを主体とする少なくとも1つの共重合体ブロック、（ロ）イソプレンとビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの共重合体ブロックおよび（ハ）イソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの共重合体ブロックの（イ）～（ハ）の群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックとからなるブロック共重合体であり、例えば下記の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有するものが挙げられる。

【0027】





【0028】

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを示す。Bは共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック、又は共役ジエン重合体と共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体が隣接するブロックを示す。共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体中には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。またBには、ビニル芳香族炭化水素含有量が異なる共重合体部分が複数個共存していてもよい。Bの好ましい重合体ブロックは、(a) イソプレンとビニル芳香族炭化水素を主体とする共重合体ブロック、(b) イソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素を主体とする共重合体ブロックおよび(c) 1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素を主体とする共重合体ブロックである。Xはカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。n、k及びmは1以上の整数、一般的には1～5である。)

【0029】

ブロック共重合体(I)は、上記一般式で表される構造を有するブロック共重合体の任意の混合物でもよい。また、必要により、A-B構造を有するブロック共重合体が混合されていても良いが、その含有量は成分(I)のブロック共重合体中の70重量%以下、好ましくは50重量%以下であることが推奨される。

ブロック共重合体(I)の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した数平均分子量(ポリスチレン換算)で30000～500000、好ましくは50000～400000、更に好ましくは700

00～300000である。

かかる範囲の分子量を有するブロック共重合体を用いることにより機械的強度や加工性、熱収縮特性に優れる熱収縮フィルムが得られる。特に好ましいブロック共重合体(I)は、成形加工の点からMFR(G条件で温度200℃、荷重5Kg)が0.1～50g/10min、好ましくは1～20g/10minである。

【0030】

本発明に使用するa) スチレン系重合体はスチレンもしくはこれと共重合可能なモノマーを重合して得られるものである。スチレンと共重合可能なモノマーとしては、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸等があげられる。特に好ましいスチレン系重合体としてはポリスチレンをあげることができる。これらのスチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。

【0031】

b) 脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数C1～C12好ましくはC2～C12のアルコールとアクリル酸とのエステル、又はメタアクリル酸と炭素数C1～C12好ましくは炭素数C2～C12のアルコールとアクリル酸とのエステル、また α 、 β -不飽和ジカルボン酸、例えばフマル酸、イタコン酸、マレイン酸等と炭素数C1～C12好ましくはC2～C12のアルコールとのモノ又はジエステルから選ばれる少なくとも1種である。

【0032】

脂肪族不飽和カルボン酸エステルの含有量は10～30重量%、好ましくは12～27重量%、更に好ましくは14～25重量%である。好ましい脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体はアクリル酸n-ブチルとスチレンを主体とする共重合体であり、アクリル酸n-ブチルとスチレンの合計量が50重量%以上、更に好ましくはアクリル酸n-ブチルとスチレンの合計量が60重量%以上からなる脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体である。ア

クリル酸 n -ブチルとスチレンを主体とする脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体を用いた熱収縮性多層フィルムは収縮性、自然収縮性が良好である。

【0033】

なお、b) には、本発明の特性が維持される範囲内において、スチレン以外の上述したビニル芳香族炭化水素が共重合されていても良い。b) の脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の製造方法は、スチレン系樹脂を製造する公知の方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等を用いることができる。これらの脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。

【0034】

c) ゴム変性スチレン系重合体はビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとエラストマーとの混合物を重合することによって得られ、重合方法としては懸濁重合、乳化重合、塊状重合、塊状-懸濁重合等が一般的に行われている。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等があげられる。又、共重合可能なエラストマーとしては天然ゴム、合成イソプレングム、ブタジエングム、スチレン-ブタジエングム、ハイスチレングム等が使用される。

【0035】

これらのエラストマーはビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマー100重量部に対して一般に3～50重量部該モノマーに溶解して或いはラテックス状で乳化重合、塊状重合、塊状-懸濁重合等と共にされる。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン系重合体(HIPS)があげられ、非ゴム変性スチレン系重合体は剛性改良剤として利用でき、又、ゴム変性スチレン系重合体は剛性、耐衝撃性、滑り性の改良剤として利用できる。これらのゴム変性スチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。

【0036】

上記 a) ~ c) から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体 (I) 100重量部に対して0.1~70重量部、好ましくは0.2~60重量部、更に好ましくは0.3~50重量部添加することができる。ゴム変性スチレン系重合体の添加量は透明性維持を考慮すると0.1~10重量部が好ましい。上記 a) ~ c) から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体 (I) 100重量部に対して0.1~70重量部添加することによって、耐ブロッキング性、自然収縮性に優れた熱収縮性多層フィルムを得ることができる。

本発明に使用するブロック共重合体 (I) には滑剤として脂肪酸アミド、パラフィン及び炭化水素系樹脂、脂肪酸から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体 (I) 100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~4重量部、更に好ましくは0.1~3重量部添加することによって、耐ブロッキング性が良好となる。

【0037】

脂肪酸アミドとしては、ステアロアミド、オレイル・アミド、エルシル・アミド、ベヘン・アミド、高級脂肪酸のモノ又はビスアミド、エチレンビス・ステアロアミド、ステアリル・オレイルアミド、N-ステアリル・エルクアミド等があるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。パラフィン及び炭化水素系樹脂としてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、流動パラフィン、パラフィン系合成ワックス、ポリエチレン・ワックス、複合ワックス、モンタン・ワックス、炭化水素系ワックス、シリコンオイル等があるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。

【0038】

脂肪酸としては飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、N-置換脂肪酸等が挙げられる。すなわち、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸、リシノール酸等の不飽和脂肪酸、N-ステアリルステアリン酸、N-オレイルオレイン酸、N-ステアリルオレイン酸、N-オレイルステアリン酸、N-ステアリルエルカ酸、N-オレイルパルミチン酸、メチロールステアリン酸、メチロールベヘン酸等の置換脂肪酸

、メチレンビスステアリン酸、エチレンビスカプリン酸、エチレンビスラウリン酸、エチレンビスステアリン酸、エチレンビスイソステアリン酸、エチレンビスヒドロキシステアリン酸、エチレンビスベヘン酸、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸、N, N' -ジステアリルアジピン酸、N, N' -ジステアリルセバシン酸等の飽和脂肪酸、エチレンビスオレイン酸、ヘキサメチレンビスオレイン酸、N, N' -ジオレイルアジピン酸、N, N' -ジオレイルセバシン酸等の不飽和脂肪酸、m-キシリレンビスステアリン酸、N, N' -ジステアリルイソフタル酸等があるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。

【0039】

本発明に使用するブロック共重合体(I)には2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾールから選ばれる少なくとも1種の安定剤をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部、好ましくは0.1~2.5重量部、更に好ましくは0.1~2重量部添加することによって、より一層のFE抑制効果を得ることができる。

【0040】

本発明に使用するブロック共重合体(I)にはn-オクタデシル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合100重量部に対して0.05~3重量部添加することができる。

【0041】

また、トリス-(ノニルフェニル)フォスファイト、2, 2-メチレンビス(

4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ[d, f][1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル〕 オキシ〕-N, N-ビス〔2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ[d, f][1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル〕 オキシ〕-エチル〕-エタナミン、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスファイト等の有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部添加することができる。

【0042】

本発明に使用するブロック共重合体(I)には紫外線吸収剤及び光安定剤としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤及び光安定剤をブロック共重合体(I)100重量部に対して0.05~3重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、更に好ましくは0.1~2重量部添加することによって、耐光性が向上する。

【0043】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ・ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ・ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシ・ベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシ・ベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシ・ベンゾフェノン、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル酸、*n*-ヘキサデシルエステル、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、1, 4-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、1, 6-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ヘキサン等がある。

【0044】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'

-ジ-*t*-ブチル-フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ
 -3'-*t*-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロ・ベンゾトリアゾ
 ール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)-5
 -クロロ・ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチル
 フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-
 -アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3
 ', 4', 5', 6'-テトラヒドロ・フタルイミドメチル)-5'-メチルフ
 ェニル] ベンゾトリアゾール、2-2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3
 -テトラメチルブチル)-6-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノ
 ール]、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル) フ
 ェニル]-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオ
 キシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール
 -2-イル)-4-メチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミジ
 ルメチル) フェノール等がある。

【0045】

ヒンダード・アミン系光安定剤としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチ
 ル-4-ピペリジル) セパケート、ビス(1, 2, 6, 6, 6, 6-ペンメチル-
 4-ピペリジル) セパケート、1-[2-{3-(3, 5-ジ-第三ブチル-4
 -ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ} エチル]-4-{3-(3, 5-
 ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ}-2, 2, 6
 , 6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9
 -テトラメチル-1, 3, 8-トリアサスピロ[4, 5]デカン-2, 4-ジオ
 ン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、こはく
 酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチ)レ-4-ヒドロキシ-2, 2, 6,
 6-テトラメチルピペリジン重縮合物が挙げられる。

【0046】

また、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ-1, 3
 , 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-
 ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン[[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-

ピペリジル] イミノ]]、ポリ[6-モルホリノー-ス-トリアジン-2, 4-ジ
イル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ]-ヘキサメ
チレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ]]、2-(
3, 5-ジ・第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸
ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキシ(2,
2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラ
カルボキシレート、テトラキシ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピ
ペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-
ブタンテトラカルボシ酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ
ノールとトリデシルアルコールとの縮合物が挙げられる。

【0047】

さらにまた、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テ
トラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2,
3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピ
ペリジノールと $\beta, \beta, \beta, \beta$ -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-
テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン) ジエタノールとの縮合物、1, 2,
3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ
ジノールと $\beta, \beta, \beta, \beta$ -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テト
ラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン) ジエタノールとの縮合物、N, N'-ビス
(3-アミノプロピル) エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1,
2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1,
3, 5-トリアジン縮合物、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N-
ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリシル-1, 6-ヘキサメチ
レンジアミン・N-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ブチルアミン
の重縮合物、1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリシル-メタクリレ
ート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリシル-メタクリレート等があ
る。

【0048】

本発明の熱収縮フィルムには、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加す

ることができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物等である。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素含有量が60重量%未満、好ましくは10～50重量%で、ブロック共重合体(I)と同様の構造を有するものが使用でき、ブロック共重合体(I)100重量部に対して0.5～30重量部、好ましくは1～20重量部配合することにより、耐衝撃性や伸び等を改善することができる。

【0049】

ブロック共重合体エラストマーの水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。ブロック共重合体エラストマー中の共役ジエンに基づく不飽和二重結合の70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上、70%未満、或いは15%以上、65%未満、所望によっては20%以上、60%未満にすることが好ましい。

【0050】

更に、ブロック共重合体エラストマーの水添物において、水素添加前の共役ジエンに基づくビニル結合(1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量をビニル結合という)の水素添加率が、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが、熱安定性に優れた熱収縮性多層フィルムを得る上で推奨される。

【0051】

ここで、ビニル結合の水素添加率とは、ブロック共重合体エラストマー中に組み込まれている水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合のうち、水素添加されたビニル結合の割合をいう。なお、ブロック共重合体エラストマー中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下が推奨される。水添率は、核磁気共鳴装置(NMR)により知ることができる

好適な添加剤としては、クマロンーインデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。又各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帯電防止剤等も添加できる。

【0052】

本発明の熱収縮性多層フィルムにおいて、三層以上の多層フィルムの内層若しくは二層フィルムの場合の一方の外層には、特に制限はなく、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン系重合体（エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチル・アクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体等）アイオノマー樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、スチレン系重合体等より少なくとも1種選ばれた成分が挙げられるが、好ましくはスチレン系重合体である。スチレン系重合体としてはブロック共重合体（I）で説明したビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体、前記した a）スチレン系重合体、b）脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体、c）ゴム変性スチレン系重合体及びABS樹脂、スチレンーアクリロニトリル共重合体等があげられる。これらは単独で使用しても、併用使用してもよい。

【0053】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、表裏層用、内層用の樹脂を各々押出機で溶解し、それをダイ内、又はフィードブロック等で多層化後、一軸、二軸或いは多軸に延伸することによって得ることができる。

例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、或いは別々に延伸する。

【0054】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、上記の押出成形品を延伸温度 60～110℃、好ましくは 80～100℃で、縦方向及び／又は横方向に延伸倍率 1.5～8 倍、好ましくは 2～6 倍に延伸したフィルムであることが好ましい。延伸温度が 60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性多層フィルムが得にくく、110℃を超える場合は収縮特性の良好なものが得難い。

延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が 1.5 倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮包装用として好ましくなく、又 8 倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2 軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なってもよい。

【0055】

1 軸延伸又は 2 軸延伸の熱収縮性多層フィルムは、次いで必要に応じて 60～105℃、好ましくは 80～95℃で短時間、例えば 3～60 秒間、好ましくは 10～40 秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。

このようにして得られた熱収縮性多層フィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における 80℃の熱収縮率が 10～80%、好ましくは 15～70%であることが推奨される。延伸方向における熱収縮率が 10%未満の場合は収縮特性が悪いため収縮包装工程において該工程を高温かつ均一に調整したり、長時間加熱する必要がある、高温で変色や変質を生じる様な物品の包装が不可能となったり収縮包装処理能力が低下するため好ましくなく、80%を超えるとフィルムの自然収縮率が大きくなるため好ましくない。

【0056】

尚、本発明において 80℃の熱収縮率は低温収縮性の尺度であり、1 軸延伸又は 2 軸延伸フィルムを 80℃の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に 10 秒間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。

更に、1 軸延伸または 2 軸延伸して得られた本発明の熱収縮性多層フィルムの

好ましい延伸方向における引張弾性率は $7000 \sim 30000 \text{ Kg/cm}^2$ 、更に好ましくは $10000 \sim 25000 \text{ Kg/cm}^2$ であることが包装適性の点で好ましい。

【0057】

本発明の熱収縮性多層フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために $130 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で1秒から数分、好ましくは1～60秒加熱して熱収縮させることができる。

本発明の熱収縮性多層フィルムの厚さは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ で、内層と表裏層との厚みの割合は $20/80 \sim 80/20$ 、好ましくは $30/70 \sim 70/30$ である。

【0058】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明の1軸延伸熱収縮性多層フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。

【0059】

とりわけ、本発明の1軸延伸熱収縮性多層フィルムは低温収縮性、剛性及び自然収縮性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

【0060】

尚、本発明の熱収縮性多層フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する

材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルーブタジエーンスチレン共重合体（ABS）、メタクリル酸エステルーブタジエーンスチレン共重合体（MBS）、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

【0061】

尚、本発明の熱収縮性多層フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における好ましい80℃の熱媒体中に10秒間浸漬したときの熱収縮率は20%未満であり、フィルムの厚さは一般的に10～300μm、好ましくは30～100μmの範囲に調整される。

【0062】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

まず、実施例及び比較例で用いた、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体及び脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体のそれぞれの製造方法並びに実施例及び比較例において記載した各数値の測定方法、評価方法について述べる。

【0063】

ブロック共重合体（I）

表1、表2及び表3に実施例で使用した、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと共役ジエンからなる少なくとも1つの重合体ブロック及び共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの重合体ブロックを有するブロック共重合体を示した。ブロック共重合体はシクロヘキサン中でノルマルブチルリチウムを重合開始剤として、必要に応じて単連鎖スチレン含有量の調整のためテトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として添

加、重合することによって得た。

ブロック共重合体A-1は次のようにして製造した。

【0064】

<低分子量ブロック共重合体部>

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン35重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.088重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で25分間重合した後、更にスチレン10重量部、1,3-ブタジエン10重量部とイソプレン7重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で45分間重合した。次にスチレン38重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で25分間重合した。

【0065】

<高分子量ブロック共重合体部>

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン35重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.043重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で25分間重合した後、更にスチレン10重量部、1,3-ブタジエン10重量部とイソプレン7重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で45分間重合した。次にスチレン38重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で25分間重合した。

【0066】

上記の低分子量ブロック共重合体部と高分子量ブロック共重合体部の重合溶液を50/50の重量比で混合した後、メタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-tert-アミル-6-[1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-tert-アミルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体A-1を得た。A-2～9及びB-1についても表中に記してあるブロック共重合体構造等の要件を満たすべく同様な方法で得た。

【0067】

表3のB-2、3として脂肪族不飽和カルボン酸エステルスチレン共重合体を示した。B-2、3の共重合体は、攪拌器付き10Lオートクレープに、スチレンとブチルアクリレート及びメチルメタアクリレートを表3に示す比率で5kg添加し、同時にエチルベンゼン0.3kgと、分子量を調整するため1,1ビス(4-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを所定量仕込み、110~150℃で2~10時間重合後、ベント押出機で未反応スチレン、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート及びエチルベンゼンを回収して得た。

【0068】

(測定・評価方法)

実施例及び比較例に記載した測定、評価は以下の方法で行った。

1) 動的粘弾性測定

レオロジ(株)社製 粘弾性測定装置DVE-V4を用い、振動周波数35Hz、昇温速度3℃/min、測定温度100℃~150℃の範囲で、熱プレス圧縮成形で得た厚さ2.0mmのシートをサンプルとして測定した。熱プレス圧縮成形は、温度200℃、圧力150Kg/cm²、圧縮時間5分で行った。

2) ブロックスチレン含有量

I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の四酸化オスミウム酸法で測定した。尚、分解に使用したオスミウム酸溶液は、0.1g/125ml第3級ブタノール溶液のものをを用いた。

【0069】

3) 短連鎖スチレン含有量

ブロック共重合体に含まれる短連鎖スチレン重合部分の含有量は、ブロック共重合体のジクロロメタン溶液にオゾン(O₃)濃度1.5%の酸素を150ml/分で通過させて酸化分解し、得られたオゾンニドを、水素化アルミニウムリチウムを混合したジエチルエーテル中に滴下して還元した後、純水を滴下して加水分解し、炭酸カリウムを添加し塩析、濾過を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のGPC測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより得た(田中康之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29, 2051)

頁、1980年、を参照）。

【0070】

4) ブロック共重合体ピーク分子量

ブロック共重合体をテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、定法により得た。ピーク分子量はGPC用単分散ポリスチレンをGPC測定し、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を基に、測定したクロマトチャートからピーク分子量を読み取った。

【0071】

5) 引張弾性率及び破断伸び

ASTM D882に準拠して、引張速度5mm/minでフィルムの延伸方向について測定した。試験片は幅を12.7mm、標線間を50mmとした。測定温度は23℃で行った。

6) パンクチャー衝撃強度

JIS P-8134に準拠して測定した。単位はKg・cm。

7) Haze

熱収縮性多層フィルム表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。

【0072】

8) 80℃収縮率

熱収縮性多層フィルムを、80℃の温水中に10秒間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (L - L_1) / L \times 100$$

L : 収縮前の長さ、L₁ : 収縮後の長さ。

9) 自然収縮率

80℃収縮率が30%の熱収縮多層フィルムを35℃で5日間放置し、次式により算出した。

$$\text{自然収縮率 (\%)} = (L_2 - L_3) / L_2 \times 100$$

L₂ : 放置前の長さ、L₃ : 放置後の長さ。

【0073】

10) ブロッキング性

縦5cm×横5cmの熱収縮性多層フィルム2枚重ねて100g/cm²Gの加重をかけ、40℃、7日間放置し、フィルムのブロッキング状態を目視判定した。

＜判定基準＞

○：ブロッキングが認められない。

×：ブロッキングが認められる。

【0074】

11) 温水融着性

熱収縮性多層フィルムを直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、70℃温水中に3本俵積みで5日間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。

＜判定基準＞

○：融着が認められない。

×：融着が認められる。

【0075】

12) FE

ブロック共重合体(I)を40mmシート押出機を用いて押出温度240℃の条件で厚さ0.3mmのシートを6時間連続シート成形し、運転開始5分後と6時間後のシート面積300cm²あたりの0.5mm以上のFE個数をそれぞれカウントし、相互のFE個数の差で評価した。

＜判定基準＞

○：差が100個未満

×：差が100個を超える)

【0076】

【実施例1～7及び比較例1～4】

表5に示した配合組成物を中間層、表裏層とした3層シートをTダイより押出し、縦方向に1.2倍の延伸を行い、厚さ0.25mmのシートに成形した。次いで、テンターにより横方向に5倍延伸して厚さ約50μmの熱収縮フィルムを得

た。中層と表層・裏層の厚みの比率(%)は15(表層)/70(中層)/15(裏層)であった。得られた3層熱収縮フィルムの性能を表5に示した。尚、紫外線吸収剤として表裏層100重量部に対してアデカスタブLA-32(旭電化工業(株)社製)を0.2重量部添加した。尚、実施例に使用したスチレン系重合体、脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体、ゴム変性スチレン系重合体を表3、滑剤を表4に示した。

【0077】

【表1】

ブロック共重合体	ポリマー構造	組成比
A-1	成分(A)	S-B/I/S-S
	成分(B)	S-B/I/S-S
A-2	成分(A)	S-B/I/S-S
	成分(B)	S-B/I/S-S
A-3	成分(A)	B/S-S-B/I/S-S
	成分(B)	S-B/I/S-S
A-4	成分(A)	S-B/I/S-S
	成分(B)	S-B/I/S-S
A-5	成分(A)	(S-B/I/S)4-X
	成分(B)	(S-B/I/S)2-X
A-6	成分(A)	S-B-S
	成分(B)	S-B-S
A-7	成分(A)	S-B/I/S-S
	成分(B)	S-B/I/S-S
A-8	成分(A)	S-B/I/S-S
	成分(B)	S-B/I/S-S
A-9	成分(A)	S-B/I/-S
B-1	成分(A)	S-B/I/S-S

*1: B/Iはブタジエンとイソプレンの共重合体部、B/I/Sはブタジエンとイソプレンとスチレンの共重合体部、B/Sはブタジエンとスチレンの共重合体部、Sはポリスチレン部、Xは四塩化ケイ素の残基を示した。尚、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ベンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*tert*-ベンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体100重量部に対して0.3重量部を全てのブロック共重合体に添加した。

【0078】

【表2】

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
スチレン含有量 (重量%)	83	77	85	72	80	55	98	82	82
ブタジエン含有量 (重量%)	10	15	9	17	11	45	1	12	12
イソプレン含有量 (重量%)	7	8	6	11	9	0	1	6	6
ブロックスチレン含有量 (重量部)	73	71	72	68	70	55	95	52	82
単連鎖スチレン含有量 (重量%)	10	4	12	3	9	0	2	31	0
Tanδピーク温度 (°C)	118	119	110	109	120	123	127	86	129
ブロック共重合体のビーク分子量	160000	140000	190000	170000	140000	93000	142000	160000	—
成分(B)	70000	90000	65000	46000	70000	30000	68000	52000	130000
成分(A)/成分(B) 重量比	50/50	40/60	40/60	45/55	60/40	80/20	60/40	45/55	—

【0079】

【表3】

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
スチレン含有量 (重量%)	75	82	90	HIPS	GPPS
ブタジエン含有量 (重量%)	20	-	-		
イソブレン含有量 (重量%)	5	-	-		
ブロックスチレン含有量 (重量部)	61	-	-		
単連鎖スチレン含有量 (重量%)	7	-	-		
メチルメタクリレート含有量 (重量%)	-	-	10		
ブチルアクリレート含有量 (重量%)	-	18	-		
ブロック共重合体の構造 *1	S-B/I/S-S	-	-		

・HIPS: A&Mポリスチレン475D(エーアンドエム(株)社製)

・GPPS: A&Mポリスチレン685(エーアンドエム(株)社製)

・ブロック共重合体の数平均分子量は93000、単連鎖スチレン含有量は16重量%である。

【0080】

【表4】

C-1	ステアロアミド
C-2	マイクロクリスタリンワックス
C-3	ステアリン酸

【0081】

【表5】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
表面・裏面	ブロック共重合体 (重量%)	A-1 98	A-2 90	A-3 98	A-4 80	A-5 100	A-1 95	A-3 92	A-6 80	A-7 98	A-8 90
	スチレン系樹脂等 (重量%)	-	B-3 8	-	B-1 18	-	B-7 5	B-6 6	B-2 18	-	B-5 8
	(重量%)	B-4 2	B-4 2	B-4 2	B-4 2	B-4 2	B-4 2	B-4 2	B-4 2	B-4 2	B-4 2
	滑剤 (重量部)	C-1 0.2	C-1 0.2	C-1 0.2	C-1 0.2	C-1 0.2	C-2 0.5	C-3 0.5	-	C-1 0.2	C-1 0.2
内層	ブロック共重合体 (重量%)	B-1 60	B-1 60	B-1 60	B-1 60	B-1 60	B-1 60	A-4 50	B-1 60	B-1 60	B-1 20
	スチレン系樹脂等 (重量%)	B-2 40	B-2 40	B-2 40	B-2 40	B-2 40	B-2 40	B-2 50	B-2 40	B-2 40	B-2 80
物性	引張弾性率 kgf/cm ²	16900	17900	17700	17100	17400	16600	16400	15400	19600	18300
	破断時の伸び %	140	100	110	120	130	170	190	220	40	7060
	ハンクチャー衝撃値 kgf-cm	5.2	4.6	4.8	4.9	5.0	5.6	5.7	6.4	2.4	3.2
	HAZE値 %	3.2	3.4	3.2	3.2	3.0	3.9	3.6	7.6	3.1	3.2
	80℃収縮率 %	28	23	26	26	27	27	27	29	14	1716
	自然収縮率 %	1.6	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7	1.8	1.5	3.3	2.9
	温水融着性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	FE	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

・B-6:タフブレン126(旭化成(株)社製)

・B-7:タフテック1041(旭化成(株)社製)

【 0 0 8 2 】

【発明の効果】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、F E が少なく、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性、耐衝撃性さらに低温収縮性が良好である。このようにF E が少ない特長を生かして、各種印刷を施したラベルやキャップシール等種々の包装フィルム用途に好適に利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温収縮性、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れ、ゲルに起因するフィッシュアイが少ない熱収縮性多層フィルムを提供。

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素の含有量が60～95重量%で、特定の分子量と特定の $\tan \delta$ を有するブロック共重合体(I)を少なくとも1つの外層とする熱収縮性多層フィルム。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社